



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月    4 日  
Date of Application:

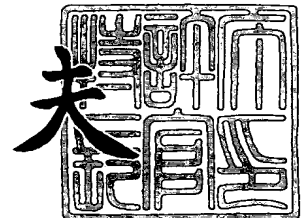
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 5 3 0 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 5 3 0 0 5 ]

出      願      人                      本田技研工業株式会社  
Applicant(s):                      田中貴金属工業株式会社

2 0 0 3 年    9 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 9 0 9 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 H102-2581

【提出日】 平成14年12月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 福田 薫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 稲井 滋

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 加地 勇人

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 谷 雅樹

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 室 岳志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央一丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内

【氏名】 渡邊 真也

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内

【氏名】 多田 智之

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内

【氏名】 井上 昌彦

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目1番1号

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代表者】 吉野 浩行

## 【特許出願人】

【識別番号】 000217228

【氏名又は名称】 田中貴金属工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100096884

【弁理士】

【氏名又は名称】 末成 幹生

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電極構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質膜、触媒層および拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体であって、

前記アノード拡散層中にルテニウムを含む合金触媒を添加することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【請求項 2】 前記ルテニウムを含む合金触媒は、カーボン粒子に担持され、上記カーボン粒子は、撥水性樹脂と混合して使用され、上記撥水性樹脂と上記触媒担持したカーボン粒子との重量比が 1 : 9 ~ 7 : 3 であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【請求項 3】 前記カーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下の水吸着量が 150 cc / g 以上であることを特徴とする請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池用電極構造体に係り、特に高電位運転時のアノード側において触媒物質の溶出を抑制する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池（以下、燃料電池と略称する。）は、平板状の電極構造体の両側にセパレータが積層されて構成され、電極構造体は、一般に、カソード側の電極触媒層とアノード側の電極触媒層との間に高分子電解膜が挟まれ、各電極触媒層の外側にガス拡散層がそれぞれ積層された積層体である。このような燃料電池によると、例えば、アノード側に配されたセパレータのガス通路に水素ガスを流し、カソード側に配されたセパレータのガス通路に酸化性ガスを流すと、電気化学反応が起こって電流が発生する。燃料電池の作動中においては、ガス拡散層は電気化学反応によって生成した電子を電極触媒層とセパレータとの間で伝

達させると同時に燃料ガスおよび酸化性ガスを拡散させる。また、アノード側の電極触媒層は燃料ガスに化学反応を起こさせプロトン ( $H^+$ ) と電子を発生させ、カソード側の電極触媒層は酸素とプロトンと電子から水を生成し、電解膜はプロトンをイオン伝導させる。そして、正負の電極触媒層を通して電力が取り出される。

#### 【0003】

ここで、電極触媒層としては、貴金属からなる触媒物質を担持させたカーボン粒子と、イオン導電性ポリマーからなる電解質とを混合した形態のものが良く知られている。この触媒物質として、白金（以下、Ptと略称する。）単独又はPtと他の金属を担持させたものが知られている（例えば、特許文献1参照）。特に、燃料極（アノード）においては、燃料として用いられる水素ガス中に含まれる一酸化炭素等の不純物にPtが被毒するのを防止するためなどの理由から白金-ルテニウム（以下、Pt-Ruと略称する。）合金が使用されている（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開 2000-243404号

##### 【特許文献2】

特開平 11-250918号

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、燃料電池の作動中、特に高電位運転においてはアノード中のRuが溶出および析出し、これに起因するガス拡散性が低下するという問題がある。したがって、本発明は、高電位運転においても、Ru成分のアノード拡散層での析出を抑え、燃料電池の発電性能の低下を抑制することができる固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供することを目的としている。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、高分子電解質膜、触媒層およ

び拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体であって、アノード拡散層中にRuを含む合金触媒を添加することを特徴としている。

#### 【0007】

本発明によれば、アノード拡散層中にRuを含む合金触媒を添加することによって、この添加された合金触媒中のRuを核として、アノード触媒層から溶出したRu成分を析出させてトラップさせ、アノード拡散層のガス通気孔中でのRu成分の析出を防ぐことができ、高電位運転におけるRu成分の析出に起因した発電性能の低下を抑制することができる。

#### 【0008】

また、本発明においては、Ruを含む合金触媒はカーボン粒子に担持されることが好ましく、また、その触媒担持カーボン粒子は撥水性樹脂と混合して使用され、撥水性樹脂と触媒担持カーボン粒子との重量比が1：9～7：3であることが好ましい。図3は、触媒担持カーボン粒子重量に対する撥水性樹脂重量と電圧低下量との相関を示す線図である。この図3から明らかなように、撥水性樹脂重量と触媒担持カーボン粒子重量との重量比が1：9～7：3の範囲内であれば、アノード拡散層中に添加されたカーボン粒子に含まれるRuにおいて、アノード触媒層から溶出したRu成分を析出させることによって、電圧低下を50mV以下とすることができ、優れた性能低下抑制効果を奏することができる。

#### 【0009】

さらに、本発明においては、カーボン粒子は、60℃の飽和水蒸気圧下の水分吸着量が150cc/g以上であることが好ましい。アノード触媒層から溶出したRu成分は、イオン化してアノード極内に存在する加湿水中に存在し、この加湿水の排出と共にアノード拡散層に移動する。そのため、この水中のRuイオンを、効果的に触媒担持カーボン粒子に含まれるRu上に析出させる必要がある。図4は、水分吸着量と電圧低下量との相関を示す線図である。この図4から明らかなように、水分吸着量が150cc/g以上であれば、アノード拡散層中に添加されたカーボン粒子に含まれるRuにおいて、アノード触媒層から溶出したRu成分を効果的に析出させることによって、電圧低下を50mV以下とすること

ができ、優れた性能低下抑制効果を奏することができる。

### 【0010】

#### 【実施例】

次に、具体的な実施例により本発明の効果を詳細に説明する。

#### 1. 電極構造体の作製

##### <試料1>

イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）35gと、カーボンブラックと白金の重量比を50：50とした白金担持カーボン粒子（商品名：TEC10E50E、田中貴金属工業社製）10gと、結晶性炭素繊維（商品名：VGCF、昭和電工社製）2.5gとを混合し、カソード触媒ペーストとした。このカソード触媒ペーストをFEPシート上にPt量を $0.3\text{ mg/cm}^2$ となるように塗布乾燥し、カソード電極（触媒層）シートとした。一方、イオン導伝性ポリマー（商品名：Nafion SE20192、DuPont社製）36.8gと、カーボンブラックと触媒の重量比を46：54としたPt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt：Ru=1：1、田中貴金属工業社製）10gとを混合し、アノード触媒ペーストとした。このアノード触媒ペーストをFEPシート上に触媒量を $0.15\text{ mg/cm}^2$ となるように塗布乾燥し、アノード電極（触媒層）シートとした。

### 【0011】

また、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）3gと、Pt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt：Ru=1：1、触媒担体：ケッチェンブラックEC、田中貴金属工業社製）58.7gとを混合し、下地層ペーストA1とした。また、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12gと、カーボンブラック粉末（商品名：バルカンXC75、Cabot社製）18gとを混合し、下地層ペーストB1とした。次いで、あらかじめ撥水処理したカーボンペーパー（商品名：TGPO60、東レ社製）上に、下地層ペーストA1を $2.3\text{ mg/cm}^2$ 塗布・乾燥し、アノード拡散層とした。一方、上記とは別に、アノードと同じカーボンペーパー上に、下地層ペーストB1を $2.3\text{ mg/cm}^2$ 塗布・乾燥し、カソード拡散層とした。

$\text{g}/\text{cm}^2$  塗布・乾燥し、カソード拡散層とした。

#### 【0012】

次に、前記のアノードおよびカソードの電極シートを、デカル法（一体化圧力  $40\text{ kg}/\text{cm}^2$ ）により電解膜に転写し、膜-電極複合体 CCM を作製し、この CCM を挟み込むように、上記のアノードおよびカソード拡散層をそれぞれ積層し、試料 1 の電極構造体 MEA を形成した。

#### 【0013】

##### < 試料 2 >

試料 1 におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペースト A1 に代えて、下地層ペースト A2 を使用した以外は、試料 1 と同様に、試料 2 の電極構造体 MEA を形成した。なお、下地層ペースト A2 は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）9 g と、Pt-Ru 担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt:Ru=1:1、触媒担体：ケッチェンブラック EC、田中貴金属工業社製）45.6 g とを混合して調製した。

#### 【0014】

##### < 試料 3 >

試料 1 におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペースト A1 に代えて、下地層ペースト A3 を使用した以外は、試料 1 と同様に、試料 3 の電極構造体 MEA を形成した。なお、下地層ペースト A3 は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）12 g と、Pt-Ru 担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt:Ru=1:1、触媒担体：ケッチェンブラック EC、田中貴金属工業社製）39 g とを混合して調製した。

#### 【0015】

##### < 試料 4 >

試料 1 におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペースト A1 に代えて、下地層ペースト A4 を使用した以外は、試料 1 と同様に、試料 4 の電極構造体 MEA を形成した。なお、下地層ペースト A4 は、エチレングリコールに、



テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）15gと、Pt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt:Ru=1:1、触媒担体：ケッチェンブラックEC、田中貴金属工業社製）32.6gとを混合して調製した。

#### 【0016】

##### <試料5>

試料1におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA5を使用した以外は、試料1と同様に、試料5の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA5は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）18gと、Pt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt:Ru=1:1、触媒担体：ケッチェンブラックEC、田中貴金属工業社製）26gとを混合して調製した。

#### 【0017】

##### <試料6>

試料1におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA6を使用した以外は、試料1と同様に、試料6の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA6は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）21gと、Pt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt:Ru=1:1、触媒担体：ケッチェンブラックEC、田中貴金属工業社製）19.5gとを混合して調製した。

#### 【0018】

##### <試料7>

試料1におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペーストA1に代えて、下地層ペーストA7を使用した以外は、試料1と同様に、試料7の電極構造体MEAを形成した。なお、下地層ペーストA7は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L170J、旭硝子社製）24gと、Pt-Ru担持カーボン粒子（商品名：TEC61E54、Pt:Ru=1:1、触

媒担体：ケッチェンブラック EC、田中貴金属工業社製） 13 g とを混合して調製した。

#### 【0019】

##### <試料 8>

試料 1 におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペースト A 1 に代えて、下地層ペースト B 1 を使用し、アノード拡散層中にルテニウムを含む合金触媒を添加しなかった以外は、試料 1 と同様に、試料 8 の電極構造体 ME A を形成した。

#### 【0020】

##### <試料 9>

試料 1 におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペースト A 1 に代えて、下地層ペースト A 8 を使用し、触媒担持カーボン粒子の水分吸着量を変えた以外は、試料 1 と同様に、試料 9 の電極構造体 ME A を形成した。なお、下地層ペースト A 8 は、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 170 J、旭硝子社製） 12 g と、Pt-Ru 担持カーボン粒子（商品名：TEC 61V33、Pt：Ru = 1：1、触媒担体：バルカン XC-75、田中貴金属工業社製） 39 g とを混合して調製した。

#### 【0021】

##### <試料 10>

試料 1 におけるアノード拡散層の作製工程において、下地層ペースト A 1 に代えて、下地層ペースト A 9 を使用し、触媒担持カーボン粒子の水分吸着量を変えた以外は、試料 1 と同様に、試料 10 の電極構造体 ME A を形成した。なお、下地層ペースト A 9 は、カーボン粉末（商品名：デンカブラック、デンカ社製）上に、Pt：Ru = 1：1.5 の比率の触媒を含浸法により 40% 担持させ、次いで、エチレングリコールに、テフロン（登録商標）粉末（商品名：L 170 J、旭硝子社製 12 g と、上記の触媒担持カーボン 30 g とを混合して調製した。

#### 【0022】

## 2. 燃料不足試験

上記のようにして作製された各電極構造体を組み込んだ燃料電池に対して、セ

ル温度：80℃、加湿量：アノード45RH%、カソード85RH%、0.5A/cm<sup>2</sup>における利用率：アノード110%、カソード60%の条件下で、電流密度：1A/cm<sup>2</sup>を20分間保持することによって、燃料不足試験を行った。この燃料不足試験前後に測定した端子電圧から求めた電圧差を表1および2に示した。なお、端子電圧の測定条件は、セル温度：80℃、加湿量：アノード45RH%、カソード85RH%、0.5A/cm<sup>2</sup>における利用率：アノード60%、カソード60%の条件下で行った。また、試験開始時の端子電圧は-4.0Vであった。

## 【0023】

【表1】

	撥水性樹脂重量： 触媒担持カーボン粒子重量	電圧低下(mV)
試料1	1:9	59
試料2	3:7	48
試料3	4:6	44
試料4	5:5	45
試料5	6:4	48
試料6	7:3	49
試料7	8:2	77
試料8	Ru 無	260

## 【0024】

【表2】

	触媒担持カーボン粒子水分吸着量 (cc/g)	電圧低下(mV)
試料3	370	44
試料9	80	157
試料10	130	56

## 【0025】

## 3. 評価

## ①Ru成分の析出状態

図1は、本発明の実施例である試料4の電極構造体の断面におけるRuを示す電子顕微鏡写真である。一方、図2は、本発明に対する比較例である試料8の電

極構造体の断面における Ru を示す電子顕微鏡写真である。これらの図 1 および 2 から明らかなように、アノード拡散層中に Ru を含む合金触媒を添加させていない試料 8 では、アノード触媒層 2 から溶出した Ru 成分がアノード拡散層 3 中に拡がり、Ru 酸化物として析出しているのに対し、アノード拡散層 3 中に Ru を含む合金触媒を添加させた試料 1 では、アノード拡散層 3 中に Ru 酸化物の析出が見られなかった。すなわち、本発明によれば、アノード拡散層 3 中に Ru を含む合金触媒を添加させることによって、アノード触媒層 2 から溶出した Ru 成分を、アノード拡散層 3 中に拡がって析出するのを抑制していることが示された。

#### 【0026】

##### ②触媒担持カーボン粒子に対する撥水性樹脂の重量比について

図 3 は、表 1 に示した試料 1 ～ 8 の触媒担持カーボン粒子に対する撥水性樹脂の重量比と電圧低下量との相関を示した線図である。この図 3 から明らかなように、アノード拡散層中に Ru を含む合金触媒を添加させた試料 1 ～ 7 は、Ru を含む合金触媒を添加させていない試料 8 に対して電圧低下が僅かであり、本発明によれば燃料電池の性能低下を抑制できることが示された。また、試料 1 ～ 7 を比較すると、本発明における触媒担持カーボン粒子に対する撥水性樹脂の重量比は 1 : 9 ～ 7 : 3 の範囲内とすることによって、電圧低下を 50 mV 以下とすることができ、性能低下抑制効果が極めて優れていることが示された。

#### 【0027】

##### ③触媒担持カーボン粒子の水分吸着量について

図 4 は、表 2 に示した試料 3 および 9 ～ 10 の触媒担持カーボン粒子の水分吸着量と電圧低下との相関を示した線図である。この図 4 から明らかなように、本発明における触媒担持カーボン粒子の水分吸着量は 150 cc / g 以上とすることによって、電圧低下を 50 mV 以下とすることができ、性能低下抑制効果が極めて優れていることが示された。

#### 【0028】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、アノード拡散層中に Ru を含む合金触

媒を添加することによって、この添加されたRuを含む合金触媒を核として、アノード触媒層から溶出したRu成分を、Ruを含む合金触媒上に析出させてトラップし、アノード拡散層のガス通気孔中でのRu成分の析出を防ぐことができ、高電位運転におけるRu成分の析出に起因した発電性能の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例の電極構造体の断面におけるRuを示す電子顕微鏡写真である。

【図2】 本発明に対する比較例の電極構造体の断面におけるRuを示す電子顕微鏡写真である。

【図3】 触媒担持カーボン粒子重量に対する撥水性樹脂重量と電圧低下量との相関を示す線図である。

【図4】 触媒担持カーボン粒子の水分吸着量と電圧低下量との相関を示す線図である。

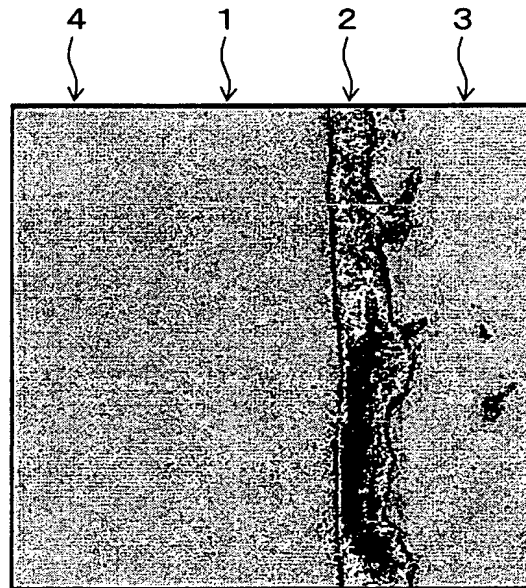
【符号の説明】

- 1…高分子電解質膜、2…アノード触媒層、3…アノード拡散層、  
4…カソード触媒層。

【書類名】

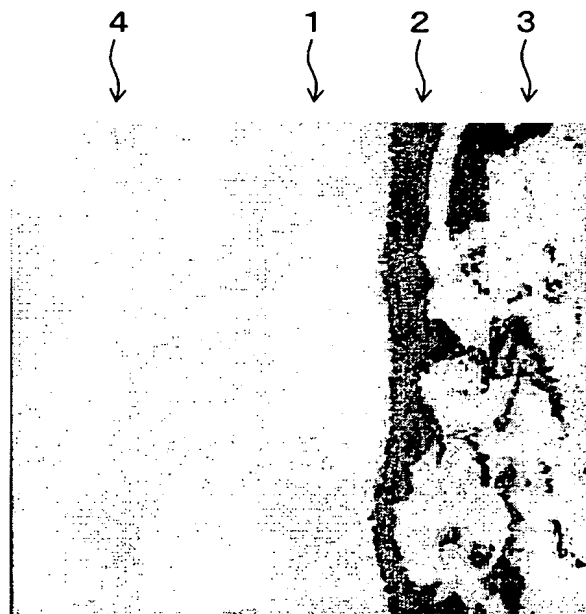
【図 1】

図面代用写真

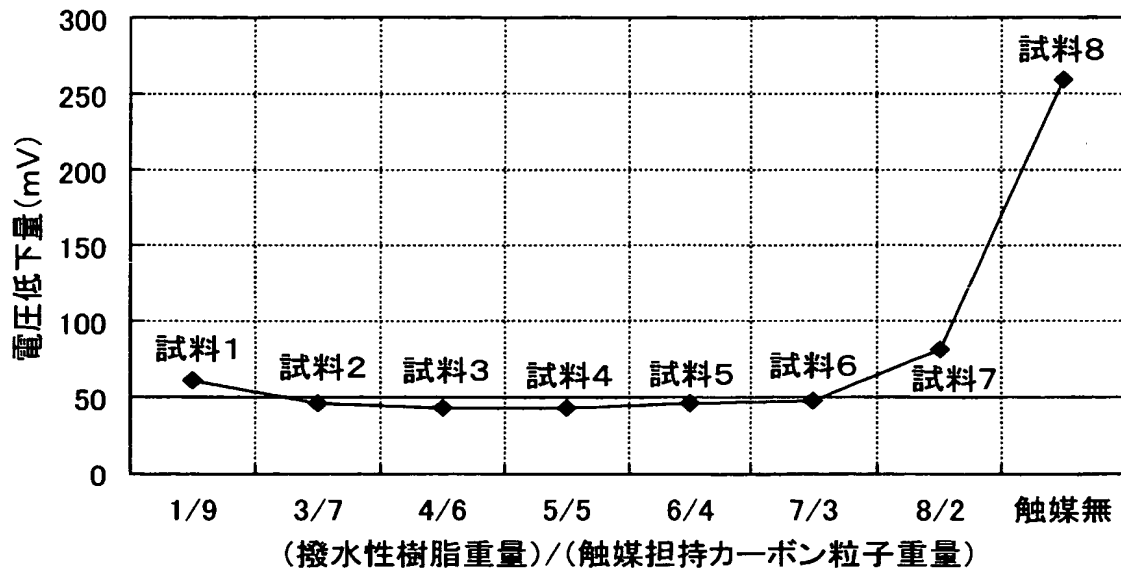


【図 2】

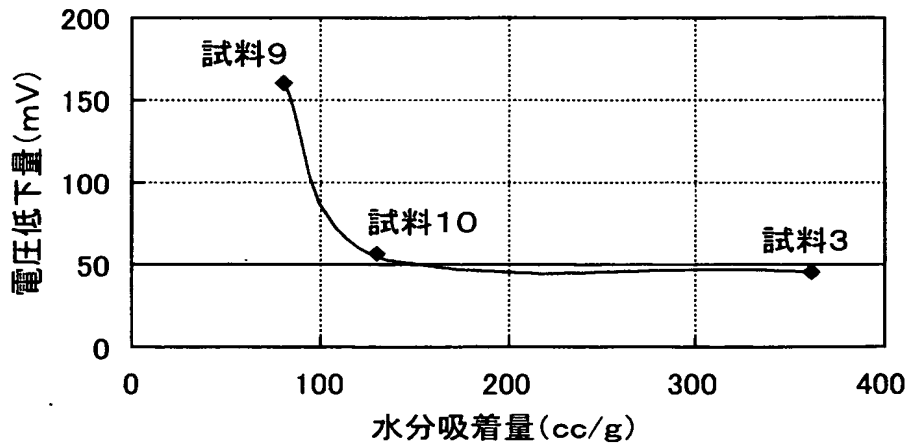
図面代用写真



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高電位運転においても、Ru成分のアノード拡散層での析出を抑え、燃料電池の発電性能の低下を抑制することができる固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供する。

【解決手段】 高分子電解質膜、触媒層および拡散層を有するアノードおよびカソードからなる固体高分子型燃料電池用電極構造体において、アノード拡散層中にルテニウムを含む合金触媒を添加する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 5 3 0 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名

本田技研工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 5 3 0 0 5

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 7 2 2 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 6 番 6 号

氏 名

田中貴金属工業株式会社